

脱氧 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 样品的铁磁-反铁磁转变 和电阻率变化

马玉彬[†]

(北京大学物理学院, 北京 100871)

(2008 年 11 月 28 日收到 2008 年 12 月 16 日收到修改稿)

研究了氧空位对 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (LCMO) 多晶块材的电输运和磁性质的影响. 随着氧空位的增加, 样品在高温段的电阻率一直增加, 并满足绝热小极化子模型, 而低温段的电阻率先下降后上升, 并出现明显的 $dR/dT > 0$ 的行为, 直至最后变为绝缘的. 氧空位的增加抑止了反铁磁相的出现, 使得脱氧的 LCMO 样品不发生反铁磁转变, 进一步增加氧空位则会抑制铁磁相.

关键词: $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, 反铁磁相变, 铁磁相变, 脱氧

PACC: 7650, 7290, 7560E

1. 引 言

在掺杂稀土锰氧化物中, 电荷、轨道、自旋、晶格之间存在着强烈的复杂的相互作用^[1-3], 它们可以通过化学掺杂^[4]、外加磁场^[5]、压力^[6]等实验手段进行调制. 这些相互作用的消长使得样品的晶格结构和电磁性能发生变化并从而产生了丰富多彩的相图. 在图 1 的相图上可以看到^[7], $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 当增加 Ca 含量 x 并超过 0.5 时, 材料在低温时从铁磁相变为反铁磁相, 同时伴随着电荷有序绝缘态的出现. LCMO 正处于铁磁和反铁磁这两个不同状态区域的分界线处. 因此, 它的这种独特性质引起了广大科学工作者的兴趣, 也成为锰氧化物材料研究中的一个热点. 实验表明, 在降温过程中 LCMO 首先在居里温度 $T_c \approx 225$ K 处发生一个顺磁相到铁磁相的转变, 然后在温度 $T_{CO} \approx 155$ K 处发生一个电荷有序的反铁磁相变^[8,9]. 这种电荷有序的反铁磁相可以通过多种实验手段加以“破坏”, 例如施加外磁场^[10,11]、利用 X 射线照射^[12]、用 Cr 替代 1% 的 Mn^[13,14]. 但是到目前为止, 对于 LCMO 氧含量如何影响样品的反铁磁性转变研究还不够. 我们知道, 减少 LCMO 中的氧含量将会引起样品中晶格畸变和 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 离子比例的改变. 改变 LCMO 中的氧含

量如何影响铁磁—反铁磁转变和体系的输运性质变化是需要研究的内容.

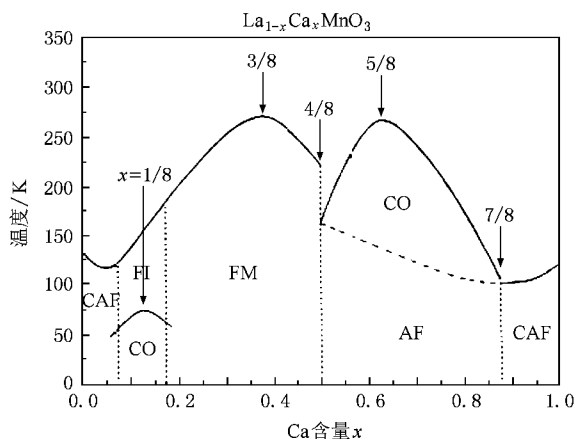


图 1 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 居里温度 T_c 对 Ca 掺杂量 x 的电磁相图^[7]

2. 实验方法

我们用软化学的柠檬酸盐法制备了 LCMO 的多晶粉末并在空气氛围下 1200 °C 加热 24 h, 使其烧结成块. 将所得样品放入管式加热炉中, 在通入流动的氢气、氩气混合气体(10% 氢气和 90% 氩气)的氛围下对样品加热可以得到一系列脱氧的 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ 多晶块材样品. 脱氧时间的延长, 意味着氧

[†] E-mail: Mayubin1@sina.com

空位的增加. 利用标准的四引线法, 测量了不同样品的电阻率温度曲线. 样品的磁化强度随温度的变化由 SQUID 系统测量.

3. 实验结果和讨论

3.1. XRD 结构表征

图 2 给出了 LCMO 未脱氧时多晶粉末的 X 射线衍射 2θ 扫描结果. 与发表的 pdf-2 数据比对表明, 我们制备的 LCMO 是很好的多晶粉末单相样品, 可用正交晶格结构指标化, 对称群为 $Pnma$.

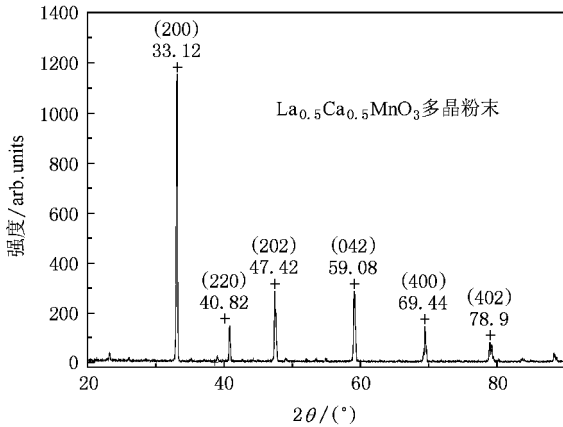


图 2 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 多晶粉末的 XRD 的 2θ 扫描图

3.2. 未脱氧 LCMO 样品的电磁性质

$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 样品的电阻率和磁化强度随温度的变化曲线如图 3 所示. 磁化强度随温度变化的实验数据表明, 降温过程中样品在 217 K 发生了一个顺磁相到铁磁相的转变, 然后在 133 K 发生了一个反铁磁转变. 同时在这个温度附近出现的电荷有序使得电阻率随温度的下降急剧上升了约两个数量级. 样品的电阻率曲线和磁化强度曲线之间存在着很好的对应关系, 这些结果和文献中报道的结果是基本一致的^[15]. 我们样品电阻率在低温段随温度下降也略为降低, 比较文献中报道的结果^[16], 这可能是由于样品质量好而显现出的两相共存现象. 样品电阻率和磁化强度的升、降温数据显示出回线的特征, 其反铁磁转变温度也有很大的差别, 这说明反铁磁转变温区还涉及到一级结构相变, 这与文献中报道的结果是一致的^[16].

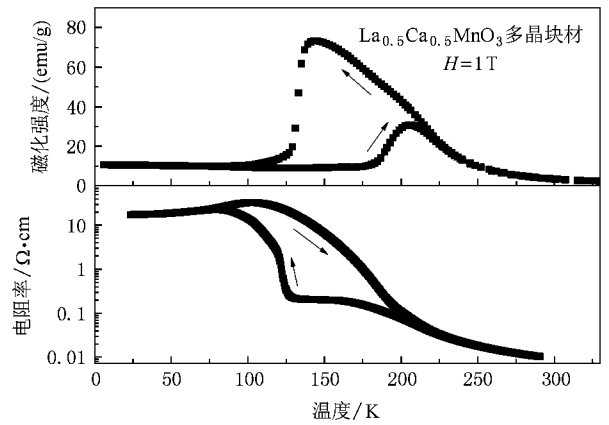


图 3 LCMO 多晶块材样品磁化强度、电阻率随温度的变化数据

3.3. 脱氧 LCMO 样品的电磁性质

样品的脱氧过程是加热到 450 °C, 在流动的氢气、氩气混合气体的氛围下分别保持 0.5, 1.2, 2 h. 脱氧后的 LCMO 样品电阻率在高温段一直升高, 样品的电阻率在高温段可以用小极化子模型很好地拟合. 图 4 是脱氧后的 LCMO 样品的 $\ln(\rho/T) - 1000/T$ 图. 图 4 中数据的直线部分表明样品的电阻率在高温段可以很好地用小极化子模型公式 $\rho(T) = \rho_0 T \exp(E_{\text{hop}}/k_B T)$ 来描述, 这说明样品制备的质量很好.

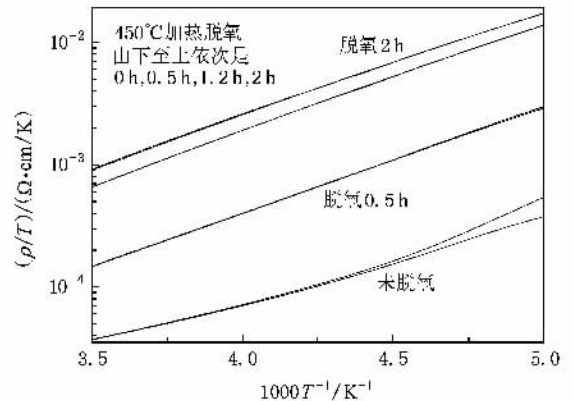


图 4 LCMO 多晶块材 450 °C 脱氧样品高温段 $\ln(\rho/T) - 1000/T$ 图

图 5 给出了 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ 多晶块材脱氧 0.5 h 的磁化强度、电阻率随温度变化的曲线. 从图上可以看出, 磁化强度曲线只出现了顺磁—铁磁转变, 而反铁磁转变消失了. 这说明氧空位的增加部分抑制了反铁磁相的出现. 在原反铁磁转变区间样品的电阻率温度曲线仍显示出差别和回线. 这说明样品在此温度区域存在的一级结构相变并没有因为

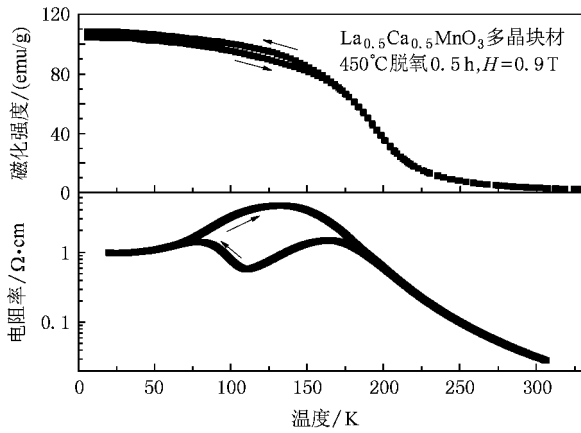


图5 LCMO 多晶块材 450 °C 脱氧 0.5 h 的磁化强度、电阻率随温度变化曲线

反铁磁相变被抑制而消失。

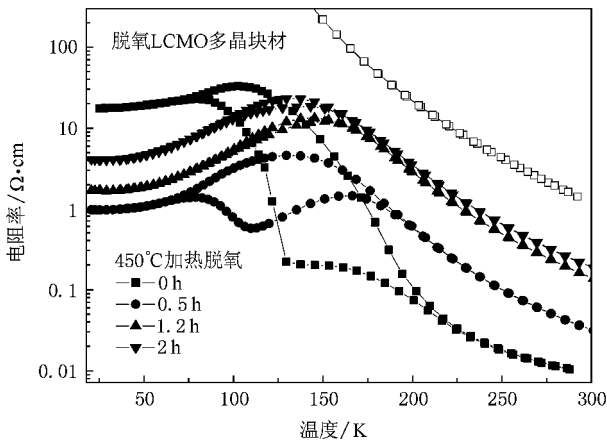


图6 LCMO 多晶块材在 450 °C 脱氧 0, 0.5, 1.2, 2 h 的样品电阻率温度曲线(最上面数据为脱氧较多样品的电阻率曲线)

3.4. 铁磁相和反铁磁相的竞争

整体比较脱氧和不脱氧样品的电阻率随温度变化是有意义的。图 6 为 LCMO 不脱氧多晶块材样品和 450 °C 脱氧 0.5, 1.2, 2 h 及进一步脱氧变为绝缘的样品电阻率随温度变化曲线。很明显, 在高温顺磁态样品的电阻率随脱氧数量增加而升高。有意思的是低温段不脱氧样品的电阻率高于脱氧样品的数值, 而且低温段脱氧样品的电阻率明显存在有下降

($dR/dT > 0$) 趋势。Ca 含量 x 为 0.3 的 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 样品, 存在高温顺磁态转变为低温铁磁态的相变。伴随着顺磁—铁磁相变, 电阻率由 $dR/dT < 0$ 变化为 $dR/dT > 0$, 这对应于载流子的退局域。在 Ca 含量 x 为 0.5 的 LCMO 中, 并没有观察到明显的电阻率由 $dR/dT < 0$ 变化为 $dR/dT > 0$ 的现象。然而, 仔细观察低温段不脱氧样品电阻率也有下降趋势, 这可以由样品的不均匀性来解释。大量的实验表明, 在掺杂稀土锰氧化物材料中存在着电子相分离导致的不均匀性。当脱氧抑制了反铁磁相出现时, 样品中对应铁磁态电阻率 $dR/dT > 0$ 的部分增加, 这使得脱氧样品的电阻率低于不脱氧样品。如果进一步脱氧, 则反而会减弱铁磁态, 使得样品的电阻率会持续升高。脱氧样品电阻率的变化正说明铁磁和反铁磁相竞争对于材料输运性质的影响。不脱氧样品由于低温下反铁磁相的出现, 因此电阻率急剧上升了约两个数量级。这一定程度上掩盖了电阻率 $dR/dT > 0$ 的铁磁态部分的影响。

在考虑氧空位的作用时, 不仅要考虑 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 离子比例的改变, 还要考虑离子价态变化带来的离子半径改变和电声相互作用等因素的影响。因此 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 样品脱氧引起的性能变化是复杂的。

4. 结 论

本文研究了氧空位对 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ 多晶块材的电输运和磁性质的影响。实验表明, 氧空位的增加部分地抑制了反铁磁相的出现, 使得脱氧的 LCMO 样品不发生反铁磁转变。同时, 脱氧样品低温段的电阻率小于未脱氧的样品, 并出现明显的 $dR/dT > 0$ 的行为, 表明铁磁相部分增加。进一步增加氧空位, 低温段电阻率升高, 直至变为绝缘体, 铁磁相受到抑制。LCMO 中存在铁磁相和反铁磁相的竞争, 氧空位可以调节这种竞争, 因而对样品的电输运和磁性质产生较大的影响。

感谢北京大学物理系熊光成教授和连贵君老师的讨论和帮助。

- [1] Millis A J, Littlewood P B, Shraiman B I 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 5144
- [2] Palstra T T M, Ramirez A P, Cheong S W, Zegarski B R, Schiffer P, Zaanen J 1997 *Phys. Rev.* **55** 5104

- [3] Zhao G M, Conder K, Keller H, Muller K A 1996 *Nature* **381** 676
- [4] Hwang H Y, Cheong S W, Radaelli P G, Marezio M, Batlogg B 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 914
- [5] Schiffer P, Ramirez A P, Bao W, Cheong S W 1995 *Phys. Rev.*

- Lett.* **75** 3336
- [6] Moritomo Y , Asamitsu A , Tokura Y 1995 *Phys. Rev. B* **51** 16491
- [7] Dagotto E 2003 *Nanoscale phase separation and colossal magnetoresistance* (New York : Springer) p27
- [8] Radaelli P G , Cox D E , Marezio M , Cheong S W 1997 *Phys. Rev. B* **55** 3015
- [9] Ramirez A P , Schiffer P , Cheong S W , Chen C H , Bao W , Palstra T T M , Zegarski B , Gammel P L , Bishop D J 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 3188
- [10] Kuwahara H , Tomioka Y , Asamitsu A , Moritomo Y , Tokura Y 1995 *Science* **270** 961
- [11] Tomioka Y , Asamitsu A , Moritomo Y , Kuwahara H , Tokura Y 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 5108
- [12] Kiryukhin V , Casa D , Hill J P , Keimer B , Vigliante A , Tomioka Y , Tokura Y 1997 *Nature* **386** 813
- [13] Barnabe A , Maignan A , Hervieu M , Damay F , Martin C , Raveau B 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 3907
- [14] Damay F , Martin C , Maignan A , Hervieu M , Ravieu B , Bouree F , Andre G 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 3772
- [15] Tokura Y 2000 *Colossal Magnetoresistive Oxides* (Singapore : Gordon and Breach Science Publishers , Advances in Condensed Matter Science) p237
- [16] Huang Q , Lynn J W , Erwin R W , Santoro A , Dender D C , Smolyaninova V N , Ghosh K , Greene R L 2000 *Phys. Rev. B* **61** 8895

Ferromagnetic-antiferromagnetic transition and resistivity variation of oxygen-deficient $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ samples

Ma Yu-Bin[†]

(School of Physics , Peking University , Beijing 100871 , China)

(Received 28 November 2008 ; revised manuscript received 16 December 2008)

Abstract

We have investigated the influence of oxygen vacancies on electronic transport and magnetic property of polycrystalline bulk $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (LCMO). With increasing content of oxygen vacancy, its resistivity at high temperature increases monotonically and follows the adiabatic small-polaron model. The resistivity at low temperature first decreases, then increases, and has the behavior of $dR/dT > 0$ evidently. The resistivity at low temperature becomes insulating at last. Increasing the oxygen vacancies depresses the appearance of antiferromagnetic phase. As a result, antiferromagnetic transition does not occur in oxygen-deficient LCMO samples. On more increase of oxygen vacancies, ferromagnetic phase will eventually be suppressed.

Keywords : $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, antiferromagnetic phase transition, ferromagnetic phase transition, deoxygenation

PACC : 7650, 7290, 7560E

[†] E-mail : Mayubin1@sina.com